

:179 F.

./9/1

LOG(R)File 351:Derwent WPI

2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

836970

Acc No: 1991-340985/ 199147

M Acc No: C91-147163

X Acc No: N91-261072

cleaning compsn. for synthetic multi-use containers - or plastic-coated  
glass containers alkylene oxy-or di-alkyl ether, ester, or methyl-amide,  
c. based on alcohol, aldehyde, ketone

Invent Assignee: HENKEL KGAA (HENK )

Inventor: FALTER W; SCHROEDER K; WERSHOFEN T; SCHRODER K H

Number of Countries: 016 Number of Patents: 008

Invent Family:

Invent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
4014747	A	19911114	DE 4014747	A	19900508	199147 B
9117236	A	19911114				199148
9205049	A	19921106	WO 91EP816	A	19910429	199306
			FI 925049	A	19921106	
527799	A1	19930224	EP 91908264	A	19910429	199308
			WO 91EP816	A	19910429	
527799	B1	19950104	EP 91908264	A	19910429	199506
			WO 91EP816	A	19910429	
59104162	G	19950216	DE 504162	A	19910429	199512
			EP 91908264	A	19910429	
			WO 91EP816	A	19910429	
2066439	T3	19950301	EP 91908264	A	19910429	199515
2082516	C	20010731	CA 2082516	A	19910429	200147
			WO 91EP816	A	19910429	

Priority Applications (No Type Date): DE 4014747 A 19900508

Registered Patents: DE 2412219; US 4212758; US 4680060

Invent Details:

Invent No	Kind	Lang	Pg	Main IPC	Filing Notes
9117236	A				
Designated States (National): CA FI					
Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB IT LU NL SE					
9205049	A			C11D-000/00	
527799	A1	G		C11D-007/50	Based on patent WO 9117236
Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI NL SE					
527799	B1	G	10	C11D-007/50	Based on patent WO 9117236
Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI NL SE					
59104162	G			C11D-007/50	Based on patent EP 527799
					Based on patent WO 9117236
2066439	T3			C11D-007/50	Based on patent EP 527799
2082516	C	E		C11D-007/50	Based on patent WO 9117236

Abstract (Basic): DE 4014747 A

A cleaning compsn. for synthetic multi-use containers or synthetic-coated multi-use glass containers contains an organic solvent which is (a) an (un)branched or cyclic, (un)satd. 1-10C mono- or poly-alcohol, (b) an (un)branched or cyclic, (un)satd. 2-10C ketone or aldehyde, (c) an alkylene alkyl ether of formula R1-(O-CHY-CH2-X)n-O-R2 (I), (d) an (un)branched or cyclic, (un)satd. ester with 2-10C in the acid gp. and 1-10C in the alcohol gp., (e) an (un)symmetrical dialkyl ether with 1-8C (un)branched alkyl gps., or (f) dimethyl acetal, DMF, dimethylacetamide, tetramethyl sulphone, DMSO, N-methylpyrrolidone or hexamethylphosphoric acid triamide. X = single bond or a methylene gp.; R1, R2 = H or 1-4C (un)branched alkyl; n = 1-6; Y = H or CH3.

ADVANTAGE - Discolouration of the synthetic, and alkali smells after cleaning with NaOH soln. are avoided. Foods which are susceptible

to odors, e.g. mineral, table and still water, can be packaged in the containers. (6pp Dwg.No.0/0)

Abstract (Equivalent): EP 527799 B

The use of at least one organic solvent selected from (a) straight-chain, branched or cyclic, saturated or unsaturated monohydric or polyhydric alcohols containing 1 to 10 carbon atoms, (b) straight-chain, branched or cyclic, saturated or unsaturated ketones and aldehydes containing 2 to 10 carbon atoms, (c) alkylene alkyl ethers corresponding to general formula  $R_1-(O-C(Y)H-CH_2-X)_n-O-R_2$  (I) in which X is a single bond or a methylene group, Y is hydrogen or a methyl group, R1 and R2 independently of one another represent hydrogen or a straight-chain or branched alkyl radical containing 1 to 4 carbon atoms and n is an integer of 1 to 6, (d) straight-chain, branched or cyclic, saturated or unsaturated esters containing 2 to 10 carbon atoms in the carboxylic acid component and 1 to 10 carbon atoms in the alcohol component, (e) symmetrical or asymmetrical dialkyl ethers containing straight-chain or branched alkyl radicals with 1 to 8 carbon atoms per alkyl radical and (f) dimethyl acetal, dimethyl formamide, dimethyl acetamide, dimethyl disulphoxide, tetramethyl sulphone, N-methyl pyrrolidone and hexamethyl phosphoric acid triamide, for inhibiting the formation of discolouration and an alkali odour in returnable plastic containers or returnable plastic-coated glass containers during the cleaning thereof in the main wash bath of a bottle washing machine which contains a combination of components known per se of cleaning preparations for the food industry and solvent, the concentration of the solvent being from 0.001 to 1% by weight, based on the in-use solution.

Dwg.0/0

Key Terms: CLEAN; COMPOSITION; SYNTHETIC; MULTI; CONTAINER; PLASTIC; COATING; GLASS; CONTAINER; ALKYLENE; OXY; DI; ALKYL; ETHER; ESTER; METHYL AMIDE; BASED; ALCOHOL; ALDEHYDE; KETONE

Weight Class: A97; D25; G04; P43; Q31

International Patent Class (Main): C11D-000/00; C11D-007/50

International Patent Class (Additional): B08B-003/08; B08B-009/08;

B08B-009/46; B65B-055/24

IPC Segment: CPI; EngPI

Classification Codes (CPI/A-N): A12-P01; D11-D01A; G04-B08

Classification Codes (KS): 0013 0231 1279 1592 1606 1683 1690 2002 2014 2344 2674 678 2701 3273 0229 1294 2483 2500 2589 3267 2774 2781

Chemical Fragment Codes (PF):

001\* 014 028 039 04- 147 157 198 200 205 231 240 31- 336 371 376 525 527 530 59& 603 623 624 678 692 720

002\* 014 03- 150 371 376 381 466 470 477 516 518 57& 652



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 40 14 747 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C 11 D 7/50**  
C 11 D 7/52  
B 65 B 55/24  
B 08 B 3/08

②1 Aktenzeichen: P 40 14 747.9  
②2 Anmeldetag: 8. 5. 90  
④3 Offenlegungstag: 14. 11. 91

DE 40 14 747 A 1

⑦1 Anmelder:  
Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

⑦4 Vertreter:  
von Kreisler, A., Dipl.-Chem.; Selting, G., Dipl.-Ing.;  
Werner, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Schönwald, K.,  
Dr.-Ing.; Fues, J., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Böckmann  
gen. Dallmeyer, G., Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte, 5000  
Köln

⑦2 Erfinder:  
Wershofen, Thomas, 4050 Mönchengladbach, DE;  
Schröder, Karl-Heinz, 4000 Düsseldorf, DE; Falter,  
Wolfgang, Dr., Lichtenbusch, BE

⑤4 Reinigungsmittel für Kunststoff-Mehrweggebinde oder kunststoffbeschichtete Mehrwegglasgebinde sowie Verfahren zu deren Reinigung

⑤7 Die Erfindung betrifft Reinigungsmittel für Kunststoff-Mehrweggebinde oder kunststoffbeschichtete Mehrwegglasgebinde, die wenigstens ein organisches Lösungsmittel enthalten sowie ein Verfahren zur Reinigung der Gebinde. Mit Hilfe der organischen Lösungsmittel werden gelb-braune Verfärbungen und geruchliche Veränderungen, die ihre Ursache in der üblicherweise in der Lebensmittelindustrie verwendeten Waschlauge haben, beseitigt oder vermieden.

DE 40 14 747 A 1

Die Erfindung betrifft ein Reinigungsmittel für Kunststoff-Mehrweggebinde oder kunststoffbeschichtete Mehrwegglasgebinde sowie ein Verfahren zu deren Reinigung.

Für die Verpackung von Lebensmitteln werden im Stand der Technik in neuerer Zeit häufig Kunststoffgebinde verwendet. Insbesondere im Bereich der Getränkeindustrie werden Kunststoff-Mehrwegverpackungen als Alternative zum Glas oder zur Dose verwendet. Besonders verbreitet sind Mehrwegflaschen aus Polyethylenterephthalat (PET), Polycarbonat (PC), sogenannte Multilayer-Flaschen mit einer Schichtenfolge, beispielsweise aus PET-Polyaryl-PET sowie mit einem Kunststoffilm beschichtete herkömmliche Glasflaschen. Neben den Vollkunststoffgebinden sind insbesondere die mit einem meist aus Polyurethan bestehenden Kunststoffilm beschichteten Glasflaschen für die Getränkeindustrie von großem Interesse, da das Verpackungsgewicht aufgrund der geringeren Wandstärke deutlich vermindert werden kann. Darüber hinaus können bei derartigen, mit einem Kunststoffilm beschichteten Glasflaschen bei Explosionen oder Bruch Scherben und Inhalt in dem Kunststoffmantel aufgefangen werden.

Derartige Kunststoffgebinde zeigen jedoch in der praktischen Anwendung als Mehrweggebinde Unzulänglichkeiten, die bei der Verwendung herkömmlicher Glasgebinde nicht auftreten. Insbesondere zeigt die Polymerbeschichtung ein anderes Reinigungsverhalten als herkömmliches Glas. Die vollständige Benetzung der Kunststoffoberfläche ist im Vergleich zu herkömmlichen Glasoberflächen schwieriger zu erzielen, läßt sich jedoch im allgemeinen durch Zugabe spezieller, tensidhaltiger Additive erreichen. Hierdurch wird die Polymerschicht gleichmäßiger benetzt und die nachfolgende Etikettierung erleichtert. Ebenso läßt sich die Bildung von Wasserhärtebelägen auf der Außenseite der Flasche durch Auftrocknen der Wassertropfen nahezu vollständig vermeiden.

In Praxisversuchen zeigten die Polymerschichten jedoch weitere Eigenschaften, die üblichen Glasgebinden fremd sind. Insbesondere in Abhängigkeit vom Wasseraufnahmevermögen des Polymers lagern sich Rückstände aus der Waschlauge der Flaschenreinigungsanlage in den oberflächennahen Schichten des Kunststoffs ein. Dies führt in der Praxis zu unerwünschten farblichen und geruchlichen Veränderungen der Beschichtung. In Praxisversuchen wurden häufig Flaschen mit einem typischen "Laugegeruch" und einer gelbbraunen Färbung der Polymerschicht erhalten, insbesondere nach Anwendung des hauptsächlich eingesetzten Reinigungsmittels Natronlauge.

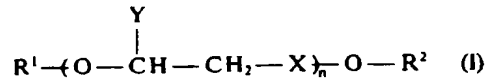
Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht daher darin, einerseits die Bildung der Färbungen und des Laugegeruchs von vornherein zu vermeiden oder diese nachträglich zu entfernen.

Die Lösung dieses Problems ist für die globale Einführung derartiger Kunststoffgebinde von außerordentlicher Bedeutung, da andererseits die Einsatzbereiche dieses Verpackungskonzeptes stark limitiert wären. So wäre es praktisch nicht möglich, Fremdgeschmack- und Geruch-anfällige Lebensmittel, wie Mineral-, Tafel- und stille Wässer in derartigen Kunststoffgebinden abzufüllen.

Die Lösung der vorgenannten Aufgabe gelingt durch ein Reinigungsmittel für Kunststoff-Mehrweggebinde

oder kunststoffbeschichtete Mehrwegglasgebinde, enthaltend wenigstens ein organisches Lösungsmittel, ausgewählt aus

- a) geradkettigen, verzweigten oder cyclischen, gesättigten oder ungesättigten einwertigen oder mehrwertigen Alkoholen mit 1 bis 10 C-Atomen,
- b) geradkettigen, verzweigten oder cyclischen, gesättigten oder ungesättigten Ketonen und Aldehyden mit 2 bis 10 C-Atomen,
- c) Alkylalkylether der allgemeinen Formel (I)



wobei

X für eine Einfachbindung oder eine Methylengruppe,

Y für Wasserstoff oder eine Methylgruppe,

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen und n für eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 6 steht, und

d) geradkettigen, verzweigten oder cyclischen, gesättigten oder ungesättigten Estern mit 2 bis 10 C-Atomen im Carbonsäurerest und 1 bis 10 C-Atomen im Alkoholrest,

e) symmetrische oder unsymmetrische Dialkylether mit jeweils geradkettigen oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 8 C-Atomen je Alkylrest sowie

f) Dimethylacetal, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, Tetramethylsulfon, N-Methylpyrrolidon und Hexamethylphosphorsäuretriamid.

Zur Untersuchung und Ursachenfindung des Problems wurden neue und verfärbte Kunststoffflaschen analytisch mittels semiquantitativer energiedispersiver Röntgenmikroanalytik untersucht und dabei festgestellt, daß die in der Beschichtung eingelagerten Verunreinigungen eine typische Laugenzusammensetzung einer Praxislauge enthalten. So konnte Natrium aus der Natronlauge, Magnesium und Calcium aus der Wasserhärte, Silicium aus dem Glasabrieb, Chrom und Eisen aus Druckfarben von Etiketten, Kalium u. a. aus Etiketten sowie Schwefel, möglicherweise aus Melaminharzen der Beschichtung festgestellt werden. Ein signifikanter Einfluß von Eisen oder anderen maschinen- und verfahrensbedingten Parametern konnte nicht festgestellt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können nicht alle Lösungsmittel, wie sie beispielsweise in Ullmann's Encyklopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, Band 16, Seiten 279 bis 311, beschrieben sind, eingesetzt werden; erfindungsgemäß ist vielmehr ein Lösungsmittel der vorstehend definierten Auswahl erforderlich.

Es ist für den Fachmann auf dem hier vorliegenden Gebiet ohne weiteres möglich, mit Hilfe einfacher Versuche festzustellen, ob ein Lösungsmittel für den angegebenen Zweck geeignet ist oder nicht, durch einfache Nacharbeitung der Beispiele der Erfindung — siehe die Bezugsbeispiele 1.1 bis 1.5 in Kombination mit den Beispielen 1 bis 14 — und visuelle Abmusterung der Proben.

Besonders geeignet im Sinne der vorliegenden Erfindung

dung sind organische Lösungsmittel, die mit Wasser mischbar sind.

Die erfindungsgemäß bevorzugten Alkohole sind insbesondere ausgewählt aus Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, i-Butanol, sec-Butanol, tert-Butanol, Amylalkohol, Hexanol, 2-Ethylhexanol, Benzylalkohol, Methylbenzylalkohol, Cyclohexanol, Methylcyclohexanol, Furfurylalkohol, Tetrahydrofurfurylalkohol und Diacetonalkohol.

Bei den erfindungsgemäß einzusetzenden Ketonen sind insbesondere Aceton, Methylethylketon, Methyl-n-propylketon, Methyl-n-butylketon, Methylisobutylketon, Methyl-n-amylketon, Methylisoamylketon, Ethylamylketon, Di-n-propylketon, Diisopropylketon, Diisobutylketon, Mesityl, Cyclohexanon, Methylcyclohexanon, Dimethylcyclohexanon und Isophoron besonders bevorzugt.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Alkylenalkylether leiten sich insbesondere von Ethylenglycol und/oder Propylenglycol ab. Hierbei sind von gleichrangiger Bedeutung Produkte, die ausschließlich Ethylenglycol-Einheiten enthalten, ebenso wie Produkte, die ausschließlich Propylenglycoleinheiten enthalten sowie Produkte, die gemischte Ethylenglycol- und Propylenglycoleinheiten enthalten. Bevorzugt im Sinne der Erfindung sind jedoch Ethylenglycol und/oder Propylenglycol selbst.

Die erfindungsgemäß einsetzbaren Ester sind vorzugsweise ausgewählt aus Methylformiat, Ethylformiat, n-Butylformiat, i-Butylformiat, Methylacetat, Ethylacetat, n-Propylacetat, i-Propylacetat, n-Butylacetat, i-Butylacetat, sec-Butylacetat, n-Amylacetat, i-Amylacetat, Hexylacetat, Cyclohexylacetat, Benzylacetat, Propionsäureester, Ethylacetat, Butylacetat, Glycolsäurebutylester, Methylglycolacetat, Ethylglycolacetat, Butylglycolacetat, Ethyldiglycolacetat, Butyldiglycolacetat, 3-Methoxy-n-butylacetat, Ethylencarbonat, Propylencarbonat und Butyrolacton.

Darüber hinaus sind die sonstigen Lösungsmittel ausgewählt aus Dimethylacetal, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, Tetramethylsulfon, n-Methylpyrrolidon und Hexamethylphosphorsäuretriamid besonders bevorzugt.

Selbstverständlich ist es erfindungsgemäß auch möglich, mehrere der genannten Lösungsmittel miteinander zu kombinieren.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können die Reinigungsmittel zusätzlich an sich bekannte Komponenten von Reinigungsmitteln der Lebensmittelindustrie enthalten. Hiervon sind insbesondere Komponenten von Reinigungsmitteln der Lebensmittelindustrie umfaßt, die ausgewählt sind aus schmutzaufschließenden Komponenten, insbesondere Alkalimetallhydroxid, Komplexierungsmitteln, oberflächenaktiven Substanzen, Korrosionsschutzmitteln, Sequestrierungsmitteln, Antischaummitteln, Antistaubmitteln, Duftstoffen, Stellmitteln, Indikatoren und Enzymen. Diese sind beispielsweise aus Ullmann's Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 20, Seiten 153 bis 155 bekannt. Üblicherweise werden Mehrwegglasflaschen in der Lebensmittelindustrie in einer Flaschenreinigungsanlage mit einer verdünnten Natronlauge gereinigt, die neben 1,5 bis 2,5 Gew.-% Natriumhydroxid als schmutzaufschließende Komponente insbesondere 0,2 Gew.-% der übrigen Komponenten enthält.

Bei der Reinigung von kunststoffbeschichteten Glasflaschen wird eine Temperatur von 85 bis 95°C angestrebt. Bei der Reinigung von Kunststoffflaschen auf der

Basis von Polyethylenterephthalat ist jedoch im allgemeinen eine Temperatur von maximal 58°C einzuhalten. Die zu wählende Temperatur des Reinigungsbades hängt somit primär von dem zu reinigenden Kunststoffmaterial ab.

Dementsprechend besteht eine besondere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung darin, daß die Siedepunkte der Lösungsmittel größer sind als die übliche Anwendungstemperatur im Hauptreinigungsbad der Flaschenreinigungsanlage. Dies hat den Vorteil, daß möglichst wenig Lösungsmittel aus dem System entweicht. Da eine besondere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung darin besteht, die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel in einem nachgeschalteten Schritt im Anschluß an die Hauptreinigung einzusetzen, spielt der Siedepunkt der Lösungsmittel in diesem Fall keine Rolle, da hier auch bei Raumtemperatur gearbeitet werden kann. Für den Fall, daß die Reinigungsmittel jedoch im Hauptreinigungsbad der Flaschenreinigungsanlage eingesetzt werden sollen, ist bevorzugt, daß die Siedepunkte der Lösungsmittel mehr als 58°C — im Falle von Polyethylenterephthalat-Material — bzw. mehr als 95°C — im Falle von kunststoffbeschichteten Glasflaschen — betragen.

Die Einsatzkonzentration der Reinigungsmittel im Hauptreinigungsbad sowie in einem nachgeschalteten Reinigungsschritt ist weniger kritisch, da eine zu geringe Konzentration unmittelbar am Reinigungsergebnis ablesbar ist. Dementsprechend ist eine Konzentration der Lösungsmittel, bezogen auf die Anwendungslösung, im Bereich von 0,001 bis 1 Gew.-% bevorzugt. Anwendungslösung in diesem Falle bedeutet das Reinigungsmittel im Hauptreinigungsbad der Flaschenreinigungsanlage. Beim Einsatz des Lösungsmittels in einem separaten Verfahrensschritt im Anschluß an die Hauptreinigung in der Flaschenreinigungsanlage kann das Lösungsmittel in einer Konzentration bis 100% — im Gemisch mit Wasser — eingesetzt werden. Die Mindestkonzentration sollte jedoch auch hierbei dem oben angegebenen Konzentrationsbereich entsprechen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beträgt die Konzentration der Lösungsmittel 0,01 bis 0,02 Gew.-%, bezogen auf die Anwendungslösung.

Bevorzugte Kunststoffgebinde im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Kunststoff-Mehrwegflaschen oder kunststoffbeschichtete Mehrweg-Glasflaschen.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Reinigung von Kunststoff-Mehrweggebinden oder kunststoffbeschichteten Mehrwegglasgebinden, das gekennzeichnet ist durch die Verwendung der oben genannten Reinigungsmittel.

Eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß man die Gebinde mit einer Kombination von an sich bekannten Komponenten von Reinigungsmitteln der Lebensmittelindustrie und den Lösungsmitteln im Hauptreinigungsbad der Flaschenwaschanlage bei einer Temperatur, die in Abhängigkeit von dem zu reinigenden Kunststoffmaterial gewählt wird, in Kontakt bringt. Hierbei handelt es sich also prinzipiell um die Verwendung der obengenannten Reinigungsmittel als Reinigungsadditiv zu an sich bekannten Reinigungsmitteln in der Lebensmittelindustrie.

Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Gebinde im Anschluß an die Hauptreinigung mit den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln in Kontakt bringt. Hierbei handelt es sich also um einen nachgeschalteten

Schritt, der speziell auf die Entfernung der gelb-braunen Verfärbungen und des Laugegeruches ausgerichtet ist, der dann vor der Spülung mit Klarwasser erfolgt. Hierbei ist die Anwendungstemperatur von geringerer Bedeutung, da in diesem separaten Schritt sowohl bei Raumtemperatur als auch bei erhöhter Temperatur gearbeitet werden kann.

In Praxisversuchen zeigte sich, daß mit zunehmender organischer Belastung der Waschlauge die Problematik der Verfärbungen zunimmt. Dabei scheint es sich um ein rein physikalisches Problem zu handeln.

Eine zunehmende Belastung der Waschlauge mit organischen Verbindungen erniedrigt die Oberflächenspannung und erleichtert damit die Penetration in das Polymer. Durch die Eigenschaft, insbesondere der Polyurethanschicht, etwa 2 Gew.-% des Eigengewichtes an Flüssigkeit aufzunehmen, gelangen die organischen Verschmutzungen in das Polymer, können aber nicht hinreichend ausgespült werden und verbleiben beim langsamen Ausdunsten des Wassers zurück.

Oberflächenpolaritäten scheinen nach ersten Erkenntnissen keinen signifikanten Einfluß auf dieses Problem zu haben.

Bei anderen Kunststoffmaterialien wie beispielsweise Polyethylenterephthalat und Polycarbonat, die eine deutlich geringere Feuchtigkeitsaufnahme besitzen, zeigte sich das Phänomen der gelb-braunen Verfärbungen, nur in abgeschwächter Form. Prinzipiell ist aber dieses Phänomen auch bei diesen Kunststoffen identisch und unterstützt die These, daß es sich um ein physikalisches Diffusionsproblem handelt. Ursächlich für die Verfärbungen scheinen somit weder Oxidations- noch Säure-Base-Reaktionen, sondern eine Akkumulation organischer und anorganischer Materialien über die Feuchtigkeitsaufnahme in der Polymerschicht. Zum beobachteten Effekt tragen additiv bei:

Leim, Etiketten, Wirkstoffe, Getränkereste, Verunreinigungen, erhöhte Schichtdicken des Polymers und erhöhte Temperaturen, sowohl bei der Behandlung als auch beim Tempern der Polymerschicht während des Herstellungsprozesses.

Die nachfolgenden Versuchsergebnisse zeigen, daß sich das beobachtete Phänomen der Braunfärbung durch Oxidation der organischen Verunreinigungen nur zum Teil und durch Anwendung der erfindungsgemäßen Lösungsmittel vollständig kompensieren läßt.

#### Beispiele

##### Bezugsbeispiel 1

Standardisierte Musterstreifen einer Polyurethan-Beschichtung einer handelsüblichen Mehrwegglasflasche wurden angefertigt und diese unter den nachfolgenden Versuchsbedingungen untersucht. Unter Verwendung von entionisiertem Wasser wurden bei einer Temperatur von 90°C im Verlauf von 24 h die nachfolgenden Ergebnisse erhalten.

##### Bezugsbeispiel 1.1

Entsprechend Bezugsbeispiel 1 wurde bei der Einwirkung von Wasser keine Verfärbung der Beschichtung beobachtet.

##### Bezugsbeispiel 1.2

Entsprechend Bezugsbeispiel 1 wurde unter Einwir-

kung einer 2 Gew.-%-igen Natronlauge eine hellgelbe-farblose Beschichtung erhalten.

##### Bezugsbeispiel 1.3

Entsprechend dem Bezugsbeispiel 1 wurde unter Verwendung einer 2 Gew.-%igen Natronlauge, die 0,2 Gew.-% eines üblichen Reinigungsmitteladditives auf der Basis von Phosphorsäure, Phosphonsäuren und alkoxylierten Fettalkoholen enthielt, eine hellgelbe-gelbe Beschichtung erhalten.

##### Bezugsbeispiel 1.4

Entsprechend Bezugsbeispiel 1 wurde unter Verwendung der Lösung gemäß Bezugsbeispiel 1.3 unter zusätzlicher Verwendung von 0,5% Caseinleim eine gelb-gelbbraune Beschichtung erhalten.

##### Bezugsbeispiel 1.5

Entsprechend dem Bezugsbeispiel 1 wurde unter Verwendung einer Praxislauge aus einer Brauerei, die Aluminiumsalze enthielt, eine braune Beschichtung erhalten.

Es wurde festgestellt, daß die Verfärbungen der Bezugsbeispiele 1.2 bis 1.5 mit zunehmender Standzeit an der Luft etwas verblasen.

Die gemäß Bezugsbeispiel 1.4 gelbbraun verfärbten Polymerplättchen wurden im Verlauf von 60 h der nachfolgenden Behandlung unterworfen, wobei eine Blindprobe an der Luft bei Raumtemperatur eine hellbraune Beschichtung ergab.

##### Vergleichsbeispiel 1.1

Auch nach der Einwirkung von UV-Licht in Wasser bei Raumtemperatur wurde eine hellgelbe-gelbe Beschichtung beobachtet.

##### Vergleichsbeispiel 1.2

Eine chemische Oxidation mit einer etwa 10%-igen Wasserstoffperoxidlösung bei Raumtemperatur führte nur zu einer geringen Aufhellung der Beschichtung. Es wurde eine hellgelbe Beschichtung erhalten.

##### Vergleichsbeispiel 1.3

Eine thermische Behandlung des Polymerplättchens bei einer Temperatur von 90°C ergab lediglich eine hellgelb-gelbe Beschichtung.

##### Vergleichsbeispiel 1.5

Eine Säurebehandlung in einer 5 Gew.-%igen Säure eines Gemisches aus gleichen Teilen Essigsäure und Citronensäure ergab lediglich eine leichte Aufhellung der Beschichtung. Es wurde eine hellgelb-gelbe Beschichtung erhalten.

Die nachfolgenden Versuche wurden mit den schon vorab beschriebenen Polyurethan-Musterplättchen durchgeführt, die mit Hilfe einer standardisierten Vorbehandlung gelb-braun gefärbt wurden. Typische Einsatzbedingungen der Praxis zur Reinigung von Mehrwegflaschen wurden simuliert. Zu einer 2 Gew.-%igen Natriumhydroxidlösung wurden 0,2% eines üblichen Reinigungsmitteladditives auf der Basis kurzkettiger or-

ganischer Säuren, insbesondere Gluconsäure, sowie Phosphonate gegeben und die gefärbten Musterstreifen 5 min bei 90°C behandelt. Zusätzlich wurden zu den 0,2% des Reinigungsmitteladditivs noch 0,01 bis 0,05 Gew.-% (entsprechend 5 bis 20%, jeweils bezogen auf das Reinigungsmitteladditiv) in den nachfolgenden Beispielen die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel zur Aufhellung der Beschichtungen in die Lösung eingebracht.

## Beispiel 1

Unter Verwendung von 20% Monobutylglycol wurde eine Aufhellung der Beschichtung festgestellt. Die Beschichtung wurde als gelb-braun bewertet.

## Beispiel 2

Unter Verwendung von 5 Gew.-% Ethylenglycol konnte eine Aufhellung der Beschichtung bis auf hell-gelb, fast-farblos erhalten werden.

## Beispiel 3

Unter Verwendung von 10 Gew.-% Ethylenglycol konnte eine Aufhellung der Beschichtung bis auf farblos, klar erhalten werden.

## Beispiel 4

Unter Verwendung von 5 Gew.-% Propylenglycol konnte eine Aufhellung der Beschichtung bis auf hell-gelb, fast farblos erhalten werden.

## Beispiel 5

Unter Verwendung von 10 Gew.-% Propylenglycol konnte eine Aufhellung der Beschichtung bis auf hell-gelb, fast farblos erhalten werden.

## Beispiel 6

Unter Verwendung von 10 Gew.-% Aceton konnte eine Aufhellung der Beschichtung bis auf farblos, klar erhalten werden.

## Beispiel 7

Unter Verwendung von 10% i-Propanol konnte auf Aufhellung der Beschichtung bis auf einen gelben Farbton erhalten werden.

## Beispiel 8

Unter Verwendung von 10 Gew.-% Methyl-tert-butylether konnte eine Aufhellung der Beschichtung bis auf gelb-braun erhalten werden.

## Beispiel 9

Unter Verwendung von 10 Gew.-% Butyraldehyd konnte eine Aufhellung der Beschichtung bis auf hell-gelb erhalten werden.

## Beispiel 10

Unter Verwendung von 5 Gew.-% 1,2-Butandiol konnte eine gelb-braune Beschichtung erhalten werden.

## Beispiel 11

Unter Verwendung von 10 Gew.-% Methylethylketon konnte eine Aufhellung der Beschichtung nach gelb-braun erhalten werden.

## Beispiel 12

Unter Verwendung von 10 Gew.-% Ethylacetat konnte eine Aufhellung der Beschichtung nach hellgelb erhalten werden.

## Beispiel 13

Unter Verwendung von 10 Gew.-% Butylacetat konnte eine Aufhellung der Beschichtung nach gelb erhalten werden.

## Beispiel 14

Unter Verwendung von 5 Gew.-% Acetessigester konnte eine Aufhellung der Beschichtung nach gelb-braun erhalten werden.

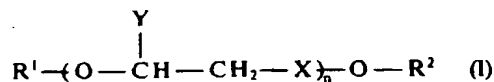
## Vergleichsbeispiel 2

Unter Verwendung von 20 Gew.-% eines handelsüblichen Standardentschäumers der Lebensmittelindustrie auf der Basis eines alkoxylierten Fettalkohols, der quartäre Ammoniumverbindungen enthält, wurde eine Verfärbung der Beschichtung nach Citronengelb beobachtet. Die Beschichtung trübte sich vollständig ein. Das Material verlor seine Form und ist damit für die Praxis unbrauchbar.

## Patentansprüche

1. Reinigungsmittel für Kunststoff-Mehrweggebinde oder kunststoffbeschichtete Mehrwegglasgebinde, enthaltend wenigstens ein organisches Lösungsmittel, ausgewählt aus

- a) geradkettigen, verzweigten oder cyclischen, gesättigten oder ungesättigten einwertigen oder mehrwertigen Alkoholen mit 1 bis 10 C-Atomen,
- b) geradkettigen, verzweigten oder cyclischen, gesättigten oder ungesättigten Ketonen und Aldehyden mit 2 bis 10 C-Atomen,
- c) Alkylalkylether der allgemeinen Formel (I)



wobei

X für eine Einfachbindung oder eine Methylengruppe,

Y für Wasserstoff oder eine Methylgruppe,

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen und

n für eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 6 steht, und

d) geradkettigen, verzweigten oder cyclischen, gesättigten oder ungesättigten Estern mit 2 bis

10 C-Atomen im Carbonsäurerest und 1 bis 10

C-Atomen im Alkoholrest,

e) symmetrische oder unsymmetrische Dialkylether mit jeweils geradkettigen oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 8 C-Atomen je Alkylrest sowie

f) Dimethylacetal, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, Tetramethylsulfon, N-Methylpyrrolidon und Hexamethylphosphorsäuretriamid.

2. Reinigungsmittel nach Anspruch 1, enthaltend zusätzlich an sich bekannte Komponenten von Reinigungsmitteln der Lebensmittelindustrie.

3. Reinigungsmittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die an sich bekannten Komponenten von Reinigungsmitteln der Lebensmittelindustrie ausgewählt sind aus schmutzaufschließenden Komponenten, insbesondere Alkalimetallhydroxid, Komplexierungsmitteln, oberflächenaktiven Substanzen, Korrosionsschutzmitteln, Sequestrierungsmitteln, Antischaummitteln, Antistaubmitteln, Duftstoffen, Stellmitteln, Indikatoren und Enzymen.

4. Reinigungsmittel nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Siedepunkte der Lösungsmittel größer sind als die übliche Anwendungstemperatur im Hauptreinigungsbad der Flaschenreinigungsanlage.

5. Reinigungsmittel nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der Lösungsmittel 0,001 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Anwendungslösung, beträgt.

6. Reinigungsmittel nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der Lösungsmittel 0,01 bis 0,02 Gew.-%, bezogen auf die Anwendungslösung, beträgt.

7. Reinigungsmittel nach Ansprüchen 1 bis 6 für Kunststoff-Mehrwegflaschen oder kunststoffbeschichtete Mehrwegglasflaschen.

8. Verfahren zur Reinigung von Kunststoff-Mehrweggebinden oder kunststoffbeschichteten Mehrwegglasgebinden, gekennzeichnet durch die Verwendung der Reinigungsmittel nach Ansprüchen 1 bis 7.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Gebinde mit einer Kombination von an sich bekannten Komponenten von Reinigungsmitteln der Lebensmittelindustrie und den Lösungsmitteln im Hauptreinigungsbad der Flaschenwaschanlage in Kontakt bringt.

10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Gebinde im Anschluß an die Hauptreinigung mit den Reinigungsmitteln in Kontakt bringt.

11. Verfahren nach Ansprüchen 8 bis 10 zur Reinigung von Kunststoff-Mehrwegflaschen oder kunststoffbeschichteten Mehrwegglasflaschen.

60

65